

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L1 ANSWER 4 OF 5 CA COPYRIGHT 2001 ACS
AN 121:145498 CA
TI Optical recording a medium with improved light resistance and shelf life
IN Kitao, Teijiro; Nakasumi, Hiroyuki; Mihara, Cheko; Santo, Takeshi; Sugata,
Hiroyuki
PA Canon Kk, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 36 pp.
CODEN: JKXXAF
AC
DT Patent
LA Japanese
IC ICM B41M005-26
ICS G11B007-24; G11B007-26
CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----|-------------|------|----------|-----------------|--------------|
| PI | JP 05139043 | A2 | 19930608 | JP 1991-304706 | 19911120 <-- |
| | JP 2994819 | B2 | 19991227 | | |

GI Diagram(s) available in offline prints and/or printed CA Issue.

AB The title medium has a recording layer contg. double salts comprising dye cations (I) or (II), and metal complex anion (III) [A, B, C, D = aryl; R1-R22 = H, halo, monovalent org. residual group; R9-R10, R10-R11, R11-R12, R12-R13, R13-R14, R14-R15, R15-R16, R16-R17, R17-R18, R18-R19, R19-R20, R20-R21, and/or R21-R22 may form condensed ring(s); R23-R26 = aryl; M = transition metal atom; n = 0, 1]. The recording layer above is made by spraying a coating soln. contg. the above double salts. The medium shows improved stability to high-temp. and high-humidity environments.

ST optical recording medium double salt

IT Recording materials

(optical, double salts from dye cation and metal complex anions for)

| | | | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| IT | 157074-99-2 | 157204-10-9 | 157204-12-1 | 157204-14-3 | 157204-15-4 |
| | 157204-16-5 | 157204-17-6 | 157204-19-8 | 157204-21-2 | 157204-22-3 |
| | 157204-24-5 | 157204-26-7 | 157204-28-9 | 157204-29-0 | 157204-31-4 |
| | 157204-32-5 | 157204-34-7 | 157204-36-9 | 157204-37-0 | 157204-39-2 |
| | 157204-42-7 | 157204-44-9 | 157204-46-1 | 157204-49-4 | 157204-52-9 |
| | 157204-55-2 | 157231-96-4 | 157231-97-5 | 157231-99-7 | 157232-00-3 |
| | | | | | 157232-02-5 |

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(optical recording medium using)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-139043

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B41M 5/26 | | | | |
| G11B 7/24 | 516 | 7215-5D | | |
| 7/26 | 531 | 7215-5D | | |
| | | 8305-2H | B41M 5/26 | Y |

審査請求 未請求 請求項の数10 (全36頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-304706 | (71)出願人 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)11月20日 | (72)発明者 | 北尾 梢次郎 大阪府富田林市青葉丘23番地 |
| | | (72)発明者 | 中澄 博行 大阪府河内長野市緑ヶ丘南町6丁目15番 |
| | | (72)発明者 | 三原 知恵子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 丸島 儀一 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光記録媒体及びその製造方法

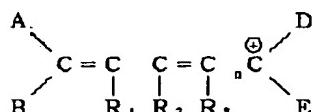
(57)【要約】

【目的】高温高湿の環境下でも耐光性保存性に優れた光記録媒体を得ることを目的とする。

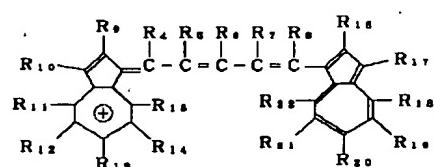
【構成】下記一般式(I)もしくは(II)で示される色素カチオンと下記一般式(III)で示される金属錯体アニオンとからなる複塩を含有する記録層を備えた光記録媒体。

【外1】

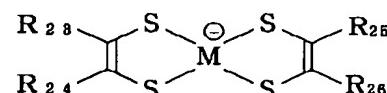
一般式(I)



一般式(II)

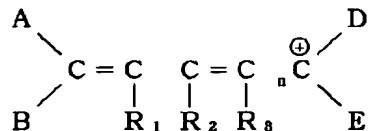


一般式(III)



【特許請求の範囲】

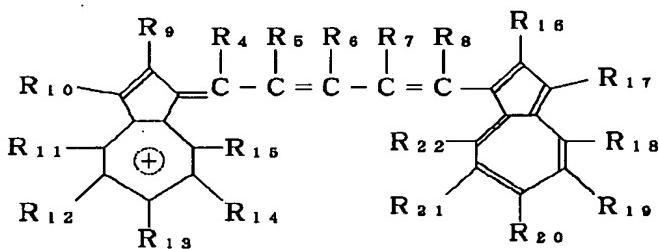
【請求項1】 下記一般式(I)もしくは(II)で示される色素カチオンと下記一般式(III)で示される一般式(I)



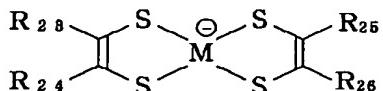
金属錯体アニオンとからなる複塩を含有する記録層を備えたことを特徴とする光記録媒体。

【外1】

一般式(II)



一般式(III)



(式中A, B, D及びEは、置換又は未置換のアリール基を示す。R₁～R₁₁は水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機残基を表わし、又R₁とR₁₀, R₁₀とR₁₁, R₁₁とR₁₂, R₁₂とR₁₃, R₁₃とR₁₄, R₁₄とR₁₅, R₁₅とR₁₆, R₁₆とR₁₇, R₁₇とR₁₈, R₁₈とR₁₉, R₁₉とR₂₀及びR₂₀とR₂₁の組合せのうち少なくとも1つの組合せで置換もしくは未置換の縮合環を形成してもよい。R₂₂～R₂₆は置換もしくは未置換のアリール基を表わす。又Mは遷移金属原子を表す。nは0又は1である。)

【請求項2】 前記一般式(III)で示される金属錯体アニオンにおいて、R₁₁～R₁₅がアルコキシ置換アリール基である請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 前記一般式(III)で示される金属錯体アニオンに於いてR₁₁～R₁₅がアルコキシ置換フェニル基である請求項2の光記録媒体。

【請求項4】 前記一般式(III)で示される金属錯

体アニオンにおいてR₁₁～R₁₅がアルコキシ置換フェニル基であって該フェニル基の3、4、5位がアルコキシ基で置換されている請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 前記R₁₁～R₁₅がメトキシ置換アリール基である請求項2の光記録媒体。

【請求項6】 前記一般式(III)で示される金属錯40体アニオンにおいて中心金属MがNiである請求項1の光記録媒体。

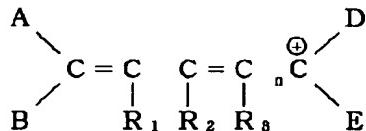
【請求項7】 一般式(I)で示される色素カチオンにおいて、A, B, D, Eはジアルキルアミノフェニル基である請求項1の光記録媒体。

【請求項8】 一般式(I)で示される色素カチオンにおいてA, B, D, Eはジエチルアミノフェニル基である請求項7の光記録媒体。

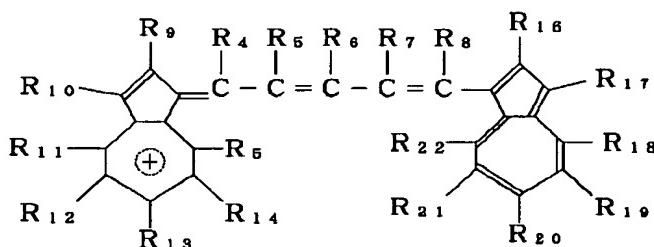
【請求項9】 一般式(I)で示される色素カチオンにおいてA, Dがフェニル基で、B, Eがジメチルアミノフェニル基である請求項1の光記録媒体。

【請求項10】 基板及び記録層を備えた光記録媒体の製造方法に於いて下記一般式(I)もしくは(II)で示される色素カチオンと下記一般式(III)で示される金属錯体アニオンとからなる複塩を含有する記録層を

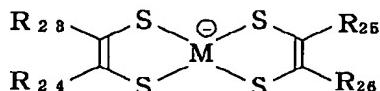
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



(式中A, B, D及びEは、置換又は未置換のアリール基を示す。R₁～R₂₁は水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機残基を表わし、又R₁とR₁₀, R₁₀とR₁₁, R₁₁とR₁₂, R₁₂とR₁₃, R₁₃とR₁₄, R₁₄とR₁₅, R₁₅とR₁₆, R₁₆とR₁₇, R₁₇とR₁₈, R₁₈とR₁₉, R₁₉とR₂₀, R₂₀とR₂₁及びR₁₀とR₁₁の組合せのうち少なくとも1つの組合せで置換もしくは未置換の縮合環を形成してもよい。R₂₂～R₂₅は置換もしくは未置換のアリール基を表わす。又Mは遷移金属原子を表す。nは0又は1である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーザ光特に半導体レーザによる書き込み記録に適した光記録媒体に関し、詳しくは光ディスクおよび光カード技術等に用いられる改善された光記録媒体及びその製造方法に関するものであ

基板上に塗布によって形成することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【外2】

る。
【0002】

【従来の技術】一般に、光ディスクおよび光カード等の光記録媒体は、基板の上に設けた薄い記録層に形成された光学的に検出可能な小さな（例えば、約1μm）ピットをらせん状又は円形および直線状のトラック形態にして高密度情報を記憶することができる。この様なディスクに情報を書き込むには、レーザ感応層の表面に集束したレーザを走査し、このレーザ光線が照射された表面のみがピットを形成し、このピットをらせん状又は円形および直線状トラックの形態で形成する。レーザ感応層は、レーザ・エネルギーを吸収して光学的に検出可能なピットを形成できる。例えば、ヒートモード記録方式では、レーザ感応層は熱エネルギーを吸収し、その個所に蒸発又は融解により小さな凹部（ピット）を形成できる。また、別のヒートモード記録方式では、照射された

レーザ・エネルギーの吸収により、その個所に光学的に検出可能な濃度差を有するピットを形成できる。

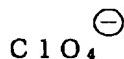
【0003】ここで、反射率の高い記録層として有機色素薄膜を用いることにより、記録ピットの光学的コントラストを高く設定することができる。例えば、有機色素薄膜として、レーザ光に対する光吸収の大きいポリメチル系色素、アズレン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素等を用いると、金属光沢（反射10～50%）を示す光吸収反射膜が得られ、レーザ記録が可能で反射読み出しが可能な光学記録媒体になる。特にレーザ光源として発振波長700～900nmの半導体レーザを用いると装置の小型化、低コスト化が可能となる利点を有している。しかしながら、有機色素薄膜は、一般に熱および光に対して、物質変化しやすい等の原因から、記録再生特性および保存安定性が低下するという問題があつた。

【0004】このような問題点に関し本願出願人は特開昭63-165181号公報で反射率が高いポリメチル系色素に金属キレート錯体を混合して保存安定性を改良した光記録媒体について提案を行っている。

【0005】ところで有機色素と金属錯体とを混合した場合、色素と結合しているアニオン（例えば

【0006】

【外3】



など）と遷移金属キレート化合物と結合しているカチオン（例えばアンモニウムイオン）が記録層中に存在し加水分解によって酸、アルカリ等を生じ易い。また不要な部分だけ分子量が大きくなり単位重量当りの吸収度及び反射率が小さくなり、また色素カチオンと金属錯体アニ

オンの距離が長くなるため金属錯体アニオンによる色素カチオン部位の劣化を抑制する効果が弱くなるこのため光記録媒体のより一層の保存安定性の向上や高感度化の点で不利であった。

【0007】そこでこれらの問題点を解決するものとして特公平1-21799号公報、特公平1-19355号公報にはシアニン色素と一重項酸素クエンチャーの結合体によって再生劣化を抑え耐湿性を向上させた光記録媒体が記載されている。

10 【0008】しかしポリメチル色素の保存安定性向上及び高感度化については何ら開示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、その目的はポリメチル系色素或いはアズレン系色素の持つ優れた光学特性および高記録感度といった特性を低下させることなく、高温高湿の環境条件下においても、より安定性の向上した色素薄膜からなる記録層を有する光記録媒体を提供することにある。

20 【0010】又、本発明は優れた記録・再生特性を備えると共に耐光性、保存性に優れ且つ湿式塗布によって成膜が可能な記録層を備えた光記録媒体の製造方法を提供することを他の目的とする。

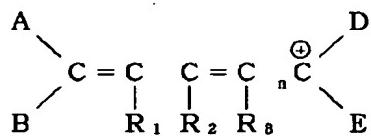
【0011】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の光記録媒体は下記一般式(I)もしくは(II)で示される色素カチオンと下記一般式(III)で示される金属錯体アニオンとからなる複塩を含有する記録層を備えたことを特徴とする。

30 【0012】

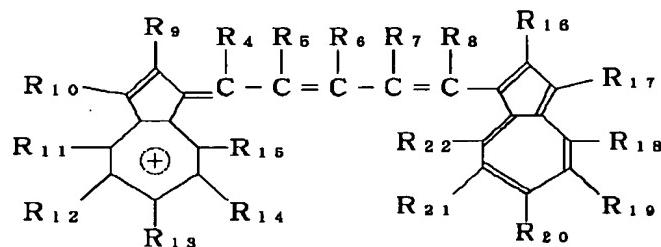
【外4】

7
一般式 (I)

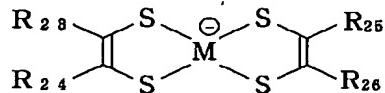


8

一般式 (I I)



一般式 (I I I)



(式中A, B, D及びEは、置換又は未置換のアリール基を示す。R₁～R₁₁は水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機残基を表わし、又R₃とR₁₀, R₁₀とR₁₁, R₁₁とR₁₂, R₁₂とR₁₃, R₁₃とR₁₄, R₁₄とR₁₅, R₁₅とR₁₆, R₁₆とR₁₇, R₁₇とR₁₈, R₁₈とR₁₉及びR₁₉とR₂₀の組合せのうち少なくとも1つの組合せで置換もしくは未置換の縮合環を形成してもよい。R₂₃～R₂₆は置換もしくは未置換のアリール基を表わす。又Mは遷移金属原子を表す。nは0又は1である。

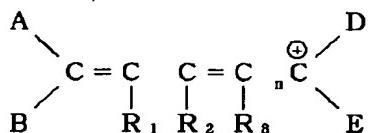
る。)

【0013】又本発明の光記録媒体の製造方法は基板及び記録層を備えた光記録媒体の製造方法に於いて下記一般式(I)もしくは(II)で示される色素カチオンと下記一般式(III)で示される金属錯体アニオンとかなる複塩を含有する記録層を基板上に塗布によって形成することを特徴とする。

【0014】

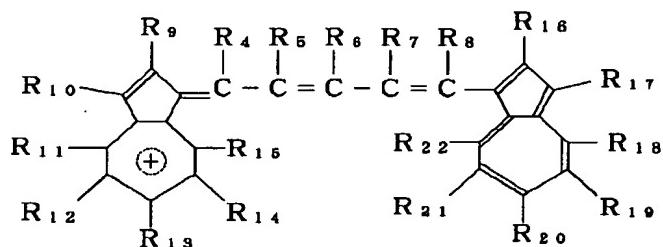
【外5】

9
一般式 (I)

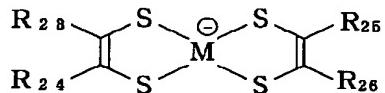


10

一般式 (II)



一般式 (III)



(式中A, B, D及びEは、置換又は未置換のアリール基を示す。R₁～R₁₁は水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機残基を表わし、又R₁とR₁₀, R₁₀とR₁₁, R₁₁とR₁₂, R₁₂とR₁₃, R₁₃とR₁₄, R₁₄とR₁₅, R₁₅とR₁₆, R₁₆とR₁₇, R₁₇とR₁₈, R₁₈とR₁₉, R₁₉とR₂₀及びR₂₀とR₂₁の組合せのうち少なくとも1つの組合せて置換もしくは未置換の縮合環を形成してもよい。R₂₂～R₂₆は置換もしくは未置換のアリール基を表わす。又Mは遷移金属原子を表す。nは0又は1である。)

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明の上記の目的は、少なくとも1つのポリメチン系色素或いはアズレン系色素カチオンとニッケル錯体アニオンとからなる複塩を記録層中に含有させることによって達成される。

【0017】特に、前述のポリメチン系色素カチオンは、前記一般式(I)によって表わさることができ。一般式においてA, B, DおよびEは、置換もしくは未置換のアリール基、例えばフェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフ

エニル、クロロフェニル、ブロモフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、ジエチルアミノフェニル、ジブロビルアミノフェニル、ピロリジノフェニル、ジフェニルアミノフェニルなどを示す。

【0018】R₁, R₂, R₃は水素原子、ハロゲン例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素など又は1価の有機残基を表わす。1価の有機残基としては広範なものから選択

40 できるが、特にアルキル基例えばメチル、エチル、n-ブロビル、iso-ブロビル、n-ブチル、t-ブチル、n-アミル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチルなど、アルコキシ基メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど、置換アルキル基例えば、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシブロビル基、4-ヒドロキシブチル基、2-アセトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシブロビル基などが挙げられる。

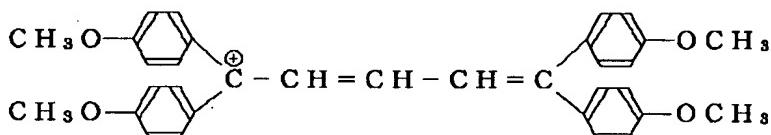
【0019】特にA, B, D, Eがジエチルアミノフェニル基のものやA, Dがフェニル基でB, Eがジエチル

アミノフェニル基であるポリメチレン系色素カチオンは反射率が高く好ましい。

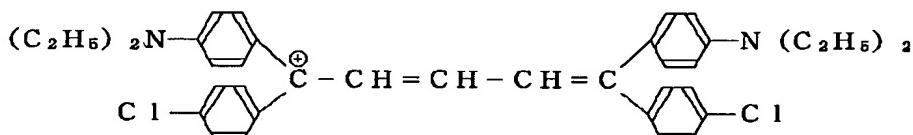
【0020】次に、色素カチオンの具体例を下記に列挙
〔1〕 - (1)



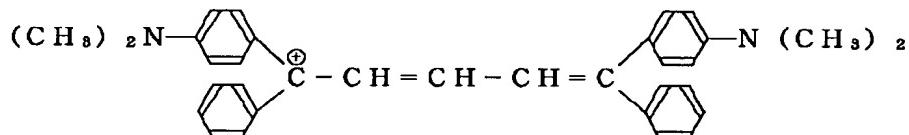
(2)



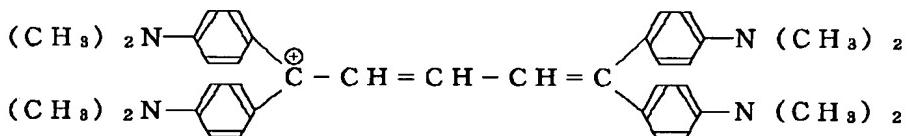
(3)



(4)



(5)



【0022】

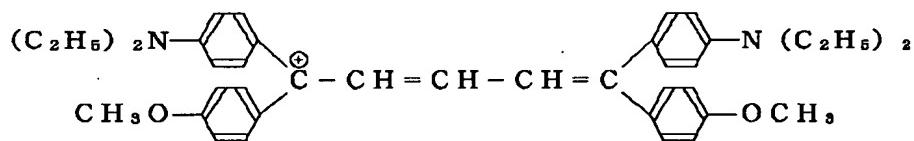
【外7】

するが本発明はこれらに制限されるものではない。

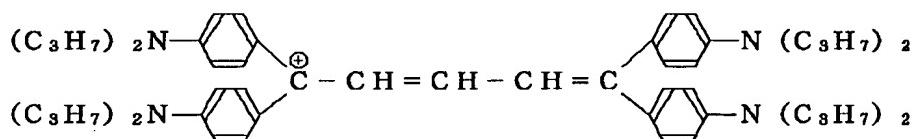
【0021】

【外6】

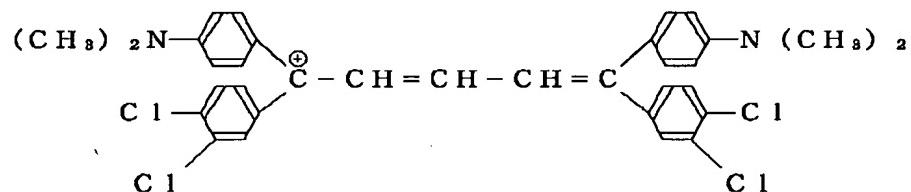
(6)



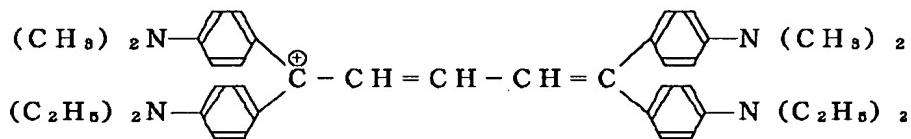
(7)



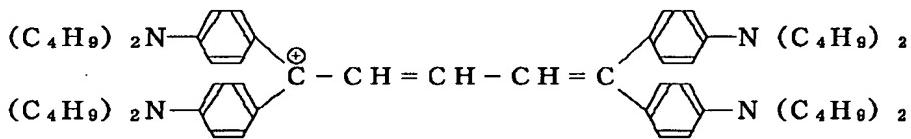
(8)



(9)



(10)



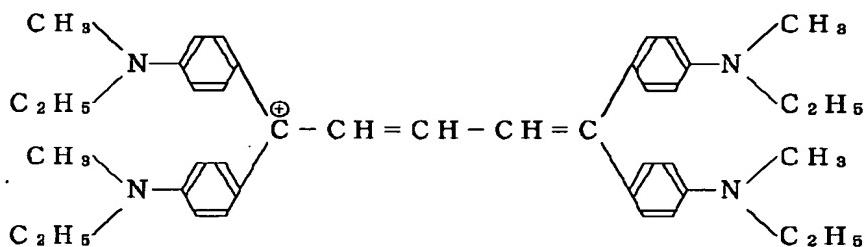
【0023】

【外8】

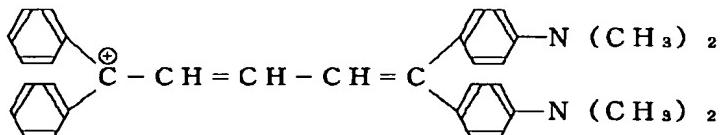
(11)



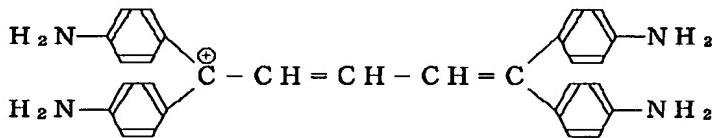
(12)



(13)



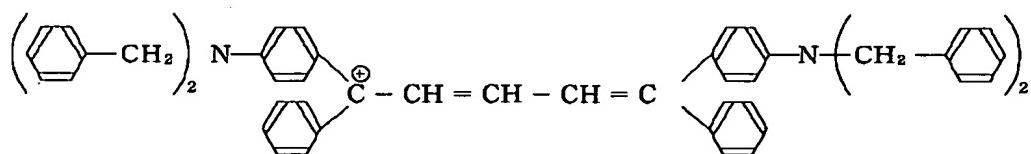
(14)



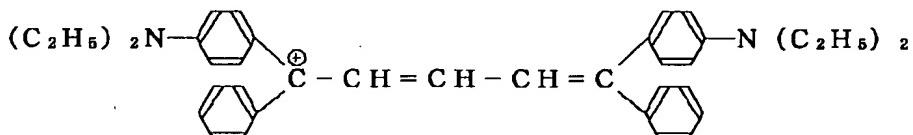
[0024]

[外9]

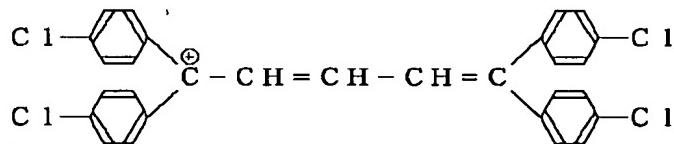
(15)



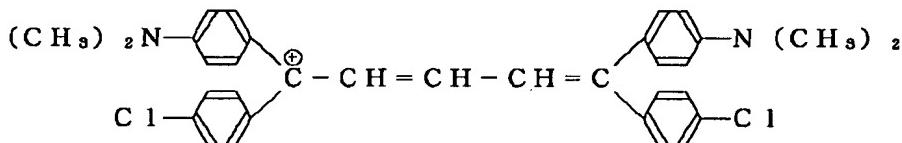
(16)



(17)



(18)



又前述のアズレニウム系色素カチオンは前記一般式(I I)によって表わされることができる。

【0025】前記一般式(I I)において、R₁～R₂は、水素原子、ハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)又は一価の有機残基を表わす。一価の有機残基としては、広範なものから選択できるが、特にアルキル基(メチル、エチル、n-ブロビル、iso-ブロビル、n-ブチル、iso-ブチル基、t-ブチル、n-アミノ、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチルなど)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、置換もしくは未置換のアリール基(フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、ニトロフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニル、ピロリジノフェニル、ジフェニルアミノフェニル、α-ナフチル、β-ナフチルなど)、置換もしくは未置換の複素環基(ピリジル、キノリル、

カルバゾリル、フリル、チエニル、ピラゾリルなど)置換もしくは未置換のアラルキル基(ベンジル、2-フェニルエチル、2-フェニル-1-メチルエチル、プロモンベンジル、2-プロモフェニルエチル、メチルベンジル、メトキシベンジル、ニトロベンジル)、アシリル基(アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ベンゾイル、トリオイル、ナフトイル、フタロイル、フロイルなど)、置換もしくは未置換アミノ基(アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなど)、置換もしくは未置換スチリル基(スチリル、ジメチルアミノスチリル、ジエチルアミノスチリル、ジプロピルアミノスチリル、メトキシスチリル、エトキシスチリル、メチルスチリルなど)、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、チオエーテル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、シアノ基又は置換もしくは未置換アリールアゾ基(フェニルアゾ、α-ナフチルアゾ、β-ナフチルアゾ、ジメチルアミノフェニルアゾ、クロロフ

エニルアゾ、ニトロフェニルアゾ、メトキシフェニルアゾ、トリルアゾなど)を挙げることができる。

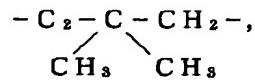
【0026】また、 R_3 と R_{10} , R_{10} と R_{11} , R_{11} と R_{12} , R_{12} と R_{13} , R_{13} と R_{14} , R_{14} と R_{15} , R_{15} と R_{16} , R_{16} と R_{17} , R_{17} と R_{18} , R_{18} と R_{19} , R_{19} と R_{20} , R_{20} と R_{21} および R_{21} と R_{22} の組合せのうち、置換又は未置換の縮合環を形成してもよい。縮合環としては、5員、6員、または7員環の縮合環であり、芳香族環(ベンゼン、ナフタレン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、メチルベンゼン、エチルベンゼン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼンなど)、複素環(フラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、キノリン環、チアゾール環など)、脂肪族環(ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレンなど)が挙げられる。

10

【0027】Yは、置換又は未置換の5員環もしくは6員環を形成する2価の炭化水素基($-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$,

【0028】

【外10】



$-CH=CH-$ など)を示し、これらの5員環または6員環はベンゼン環、ナフタレン環などと縮合されていてよい。

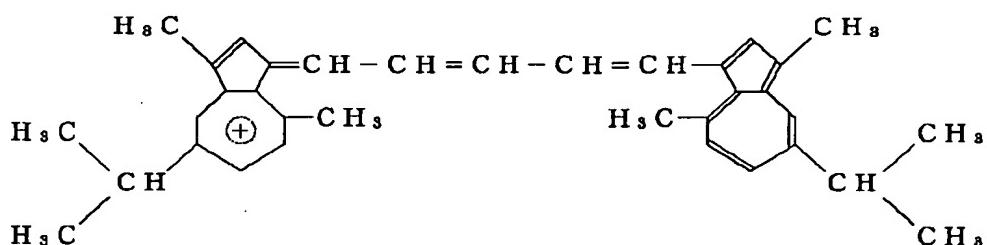
【0029】次に色素カチオンの具体例を下記に列挙するが、これらに制限されるものではない。

【0030】

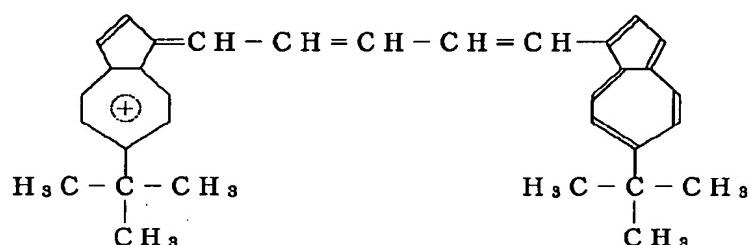
【外11】

(II) - 1

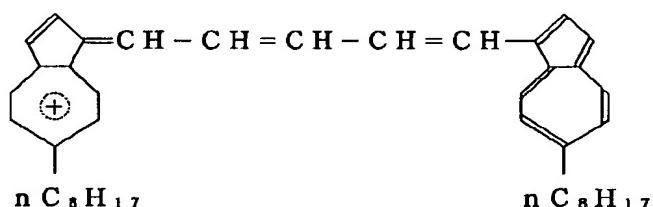
21



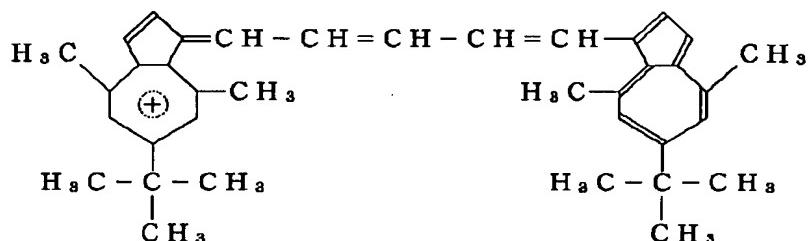
(2)



(3)



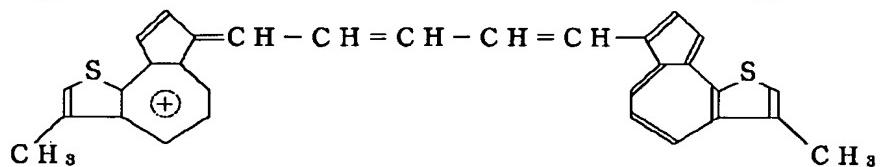
(4)



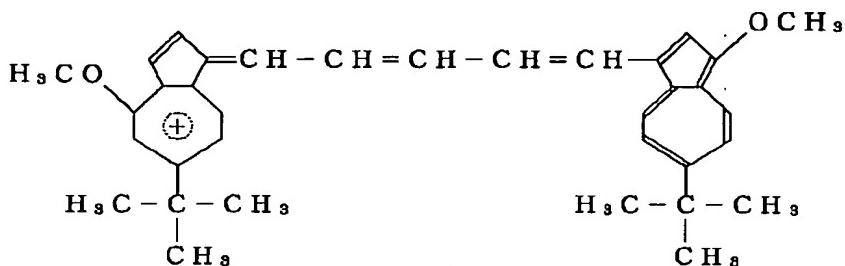
[0031]

[外12]

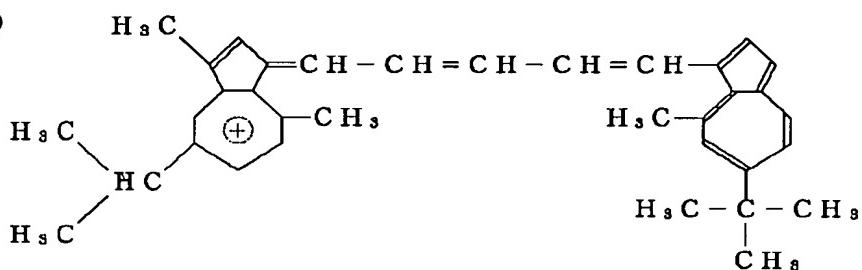
(5)



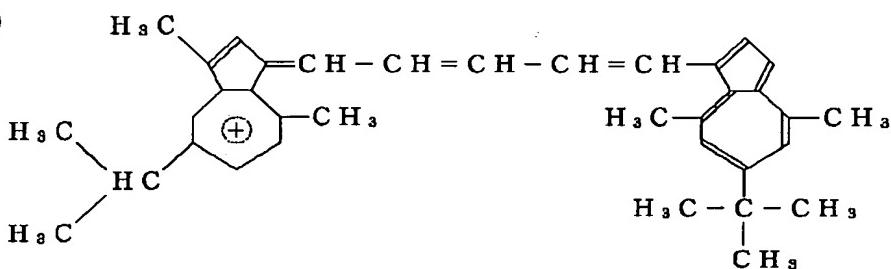
(6)



(7)



(8)

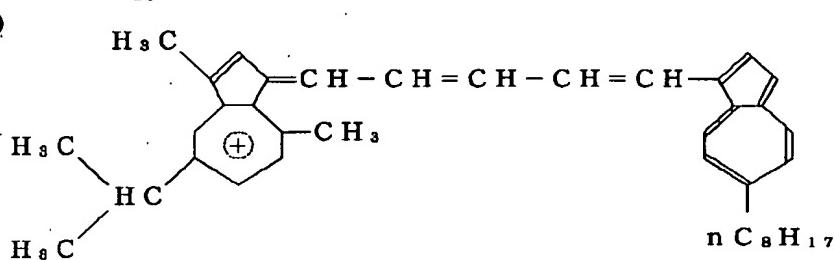


【0032】

【外13】

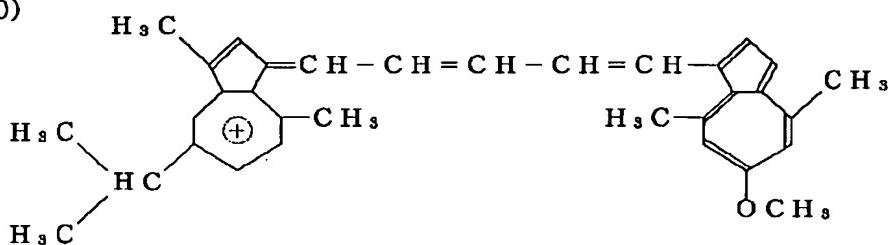
(9)

25



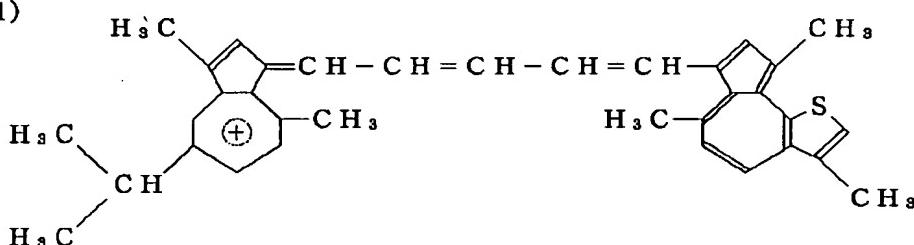
(10)

26



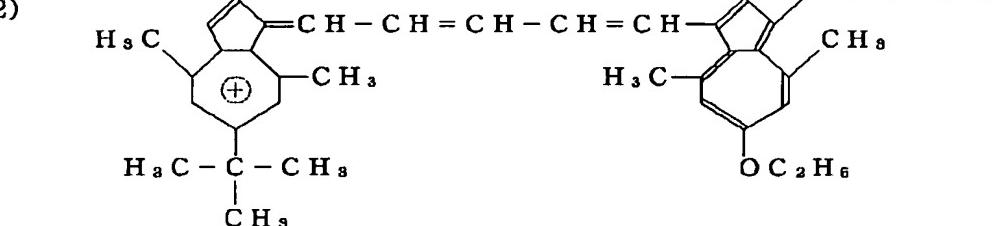
(11)

27



(12)

28

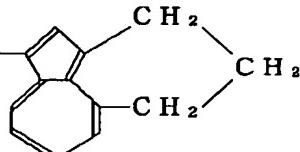
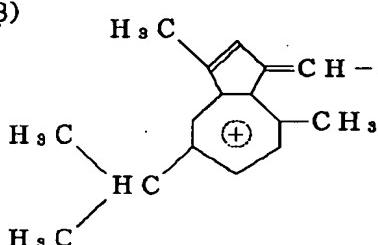


【0033】

【外14】

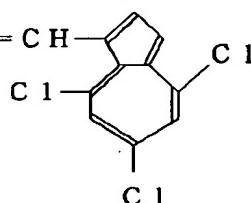
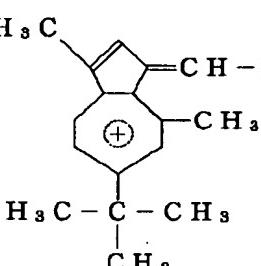
(13)

27



(14)

28



【0034】前記一般式(I I)で表わされる化合物はジャーナル・オブ・ザ・ケミカルソサエティ3591～3592頁(Journal of the Chemical Society P3591～3592)に記載されている合成方法と同様にアズレン化合物とアズレン化合物の誘導体と、中間鎖を形成する例えばマロンジアルデヒド類、又はグルタコンジアルデヒド類を強酸存在下反応させることによって合成することができる。

【0035】次に本発明で使用される金属錯体アニオンは、前記一般式(I I I)によって表わされることができる。

【0036】一般式において、R₁₁～R₁₄は置換ないし未置換のアリール基である。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、アルキル置換、アリール基としては例えばトリル、キシリル、p-エチルフェニル、o-エチルフェニル、o-メチルフェニル、p-ブロピルフェニル、p-n-ブチルフェニル、p-t-ブチルフェニルなど、アルコキシ置換アリール基としては例えば、メトキシフェニル、p-エトキシフェニル、m-メトキシフェニル、m-エトキシフェニル、3, 4-ジメトキシフェニル、3, 4-ジエトキシフェニル、3, 4, 5-トリメトキシフェニル、3, 4, 5-ジエトキシフェニル、p-ブロボキシフェニル、3, 4-ジブロボキシフェニル、3-メトキシ-4-エトキシフェニル、p-ブトキシフェニル、p-ペントキシフェニル、3, 4, 5-トリブロボキシフェニルなどアミノ置換アリール基としては例え

ばアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジエチルアミノフェニルなどが挙げられ、その他、ニトロフェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、p-クロロフェニル、p-トリフルオロフェニル、フェノール基、p-エチレンフェニル基などが挙げられる。また、アリール基と縮合環を形成してもよい。

【0037】また本発明に於いて前記一般式(I I I)で示される金属錯体アニオンのうち、R₁₁、R₁₄、R₁₅及びR₁₆がアルコキシ置換アリール基のものが溶媒への溶解性、保存安定性及び耐光性の点で好適に用いられる。また、アリール基の3, 4, 5位がアルコキシ基で置換されているものは特に好ましく更にはアルコキシ基

30 がメトキシ基のものが好ましい。即ち一般にクエンチャーは色素の劣化を防止する理由として色素の代わりにクエンチャー自身が破壊されることによって色素が保護されるためであると考えられている。従ってクエンチャーが破壊されてしまった場合にはその効果を示さなくなるが、上述した様にアリール基の3, 4, 5位にアルコキシ基、特にメトキシ基を置換したスタビライザーはそれ自身が一度破壊されても再生する能力が大きいため色素の劣化を防止する効果が長期間持続すると考えられる。

【0038】以下に本発明で用いられる金属錯体アニオンの具体例を下記に列挙するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

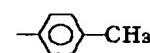
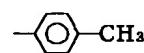
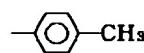
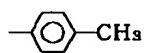
【外15】

29
R₂₃R₂₄R₂₅30
R₂₆

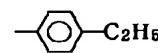
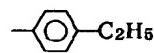
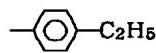
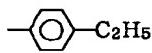
(III) - (1)



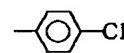
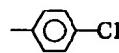
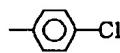
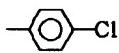
(2)



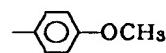
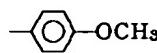
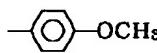
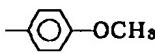
(3)



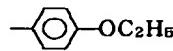
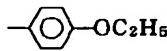
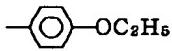
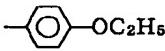
(4)



(5)



(6)

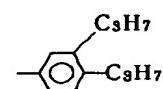
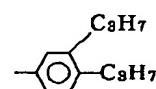
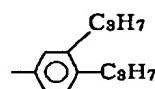
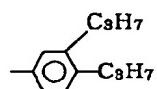


[0 0 4 0]

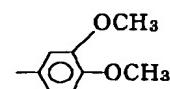
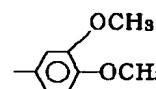
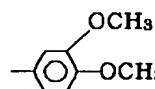
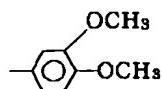
[外 1 6]

31
R₂₃R₂₄R₂₅32
R₂₆

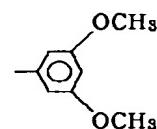
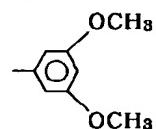
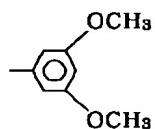
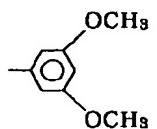
(III) - (7)



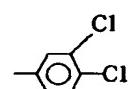
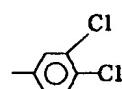
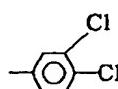
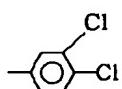
(8)



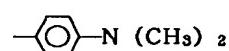
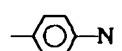
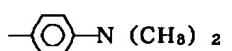
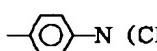
(9)



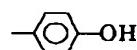
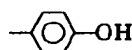
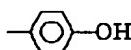
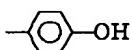
(10)



(11)



(12)

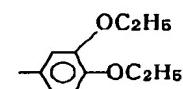
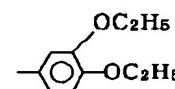
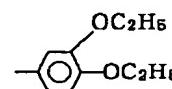
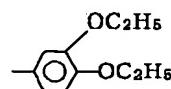


【0041】

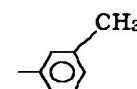
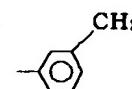
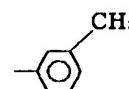
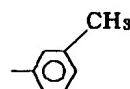
【外17】

33
R₂₃R₂₄R₂₅34
R₂₆

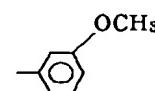
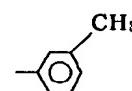
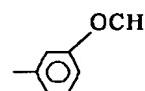
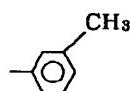
(III) - (13)



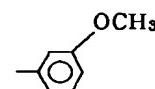
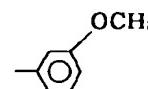
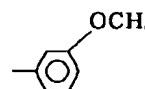
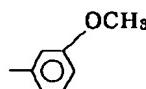
(14)



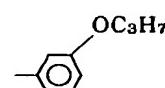
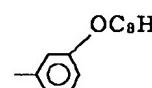
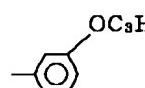
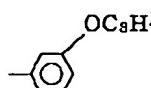
(15)



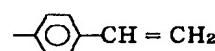
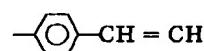
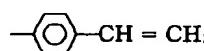
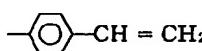
(16)



(17)



(18)

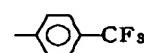
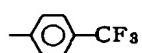
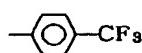
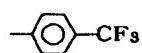


[0 0 4 2]

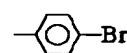
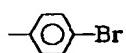
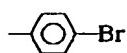
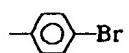
[外 1 8]

35
R₂₃R₂₄R₂₅36
R₂₆

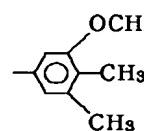
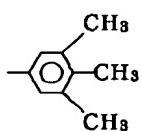
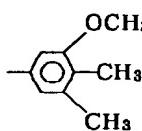
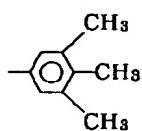
(III) - (19)



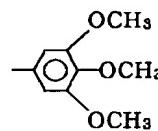
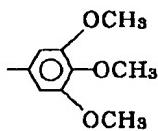
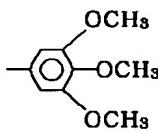
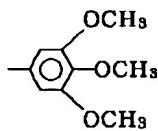
(20)



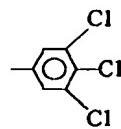
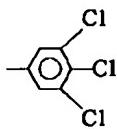
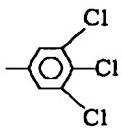
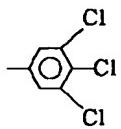
(21)



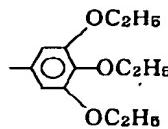
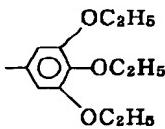
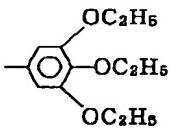
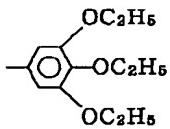
(22)



(23)



(24)

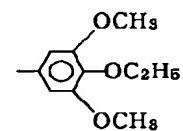
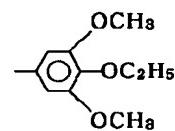
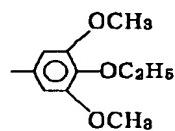
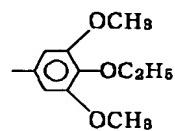


[0 0 4 3]

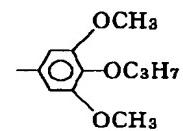
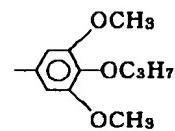
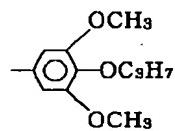
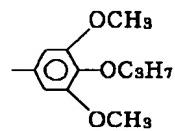
[外 1 9]

37
R₂₃R₂₄R₂₅38
R₂₆

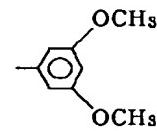
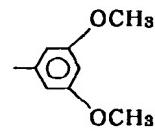
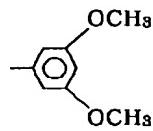
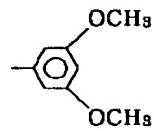
(III) - (25)



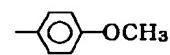
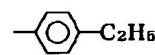
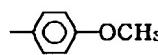
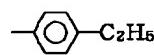
(26)



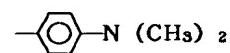
(27)



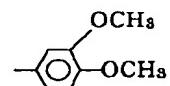
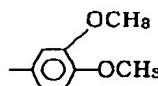
(28)



(29)



(30)

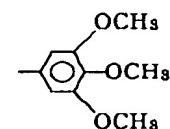
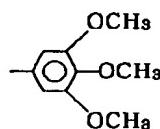


【0 0 4 4】

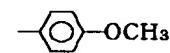
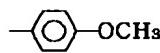
【外 2 0】

39
R₂₃R₂₄R₂₅40
R₂₆

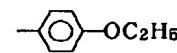
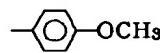
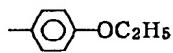
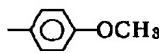
(III) - (31)



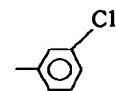
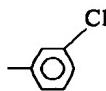
(32)



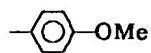
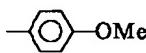
(33)



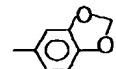
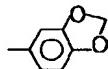
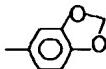
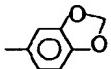
(34)



(35)



(36)



[0 0 4 5]

[外 2 1]

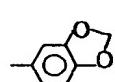
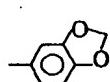
41

R₂₃R₂₄R₂₅

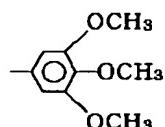
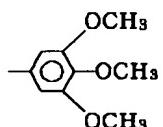
42

R₂₆

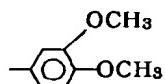
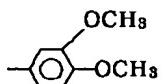
(III) - (37)



(38)



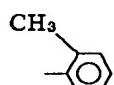
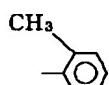
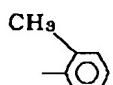
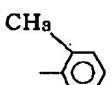
(39)



(40)



(41)



【0046】前記一般式 (III) で表わされる化合物はジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (Journal of American Chemical Society) (1965年) 第87巻 1483~1489頁に記載されている Schrauzer と Mayweg の方法に従って合成することができ

る。

【0047】次に、本発明で用いられるポリメチン色素カチオンと金属錯体アニオンの複塩の具体例を挙げる。

【0048】

【表1】

| 複塩Na | 色素カチオン (I) [⊕] | 金属錯体アニオン (III) [⊖] |
|-------|-------------------------|-----------------------------|
| A - 1 | (I) - (1) | (III) - (5) |
| 2 | (5) | (8) |
| 3 | (4) | (2) |
| 4 | (7) | (13) |
| 5 | (8) | (39) |
| 6 | (12) | (31) |
| 7 | (13) | (19) |
| 8 | (2) | (8) |
| 9 | (1) | (22) |
| 10 | (6) | (24) |
| 11 | (15) | (18) |
| 12 | (17) | (36) |
| 13 | (10) | (5) |
| 14 | (1) | (31) |
| 15 | (18) | (33) |
| 16 | (9) | (25) |
| 17 | (12) | (29) |
| 18 | (3) | (18) |
| 19 | (16) | (38) |
| 20 | (11) | (22) |
| 21 | (4) | (16) |
| 22 | (17) | (26) |
| 23 | (4) | (8) |
| 24 | (24) | (5) |

【0049】次に本発明に用い得るアズレン系色素カチオンと金属錯体アニオンの結合体の具体例を挙げる。 40 【表2】

| 複塩Na | 色素カチオン(II) [⊕] | 金属錯体アニオン(III) [⊖] |
|------|-------------------------|----------------------------|
| B-1 | (II)-(1) | (III)-(5) |
| 2 | (4) | (8) |
| 3 | (7) | (22) |
| 4 | (8) | (13) |
| 5 | (11) | (39) |
| 6 | (5) | (31) |
| 7 | (10) | (19) |
| 8 | (12) | (8) |
| 9 | (1) | (22) |
| 10 | (4) | (24) |
| 11 | (3) | (18) |
| 12 | (5) | (36) |
| 13 | (7) | (5) |
| 14 | (1) | (28) |
| 15 | (7) | (30) |
| 16 | (9) | (25) |
| 17 | (11) | (30) |
| 18 | (10) | (18) |
| 19 | (14) | (38) |
| 20 | (2) | (27) |
| 21 | (13) | (16) |
| 22 | (6) | (26) |
| 23 | (7) | (8) |

【0051】このような本発明における複塩は、例えば以下のようにして合成される。

【0052】まず、対イオンがアニオンであるカチオン型の色素を用意する。この場合のアニオンとしては塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸塩イオン、硝酸塩イオン、ベンゼンスルホン酸塩イオン、p-トルエンスルホン酸塩イオン、メチル硫酸塩イオン、エチル硫酸塩イオン、プロピル硫酸塩イオン、テトラフルオロホウ酸塩イオン、テトラフェニルホウ酸塩イオン、ヘキサフルオロリン酸塩イオン、ベンゼンスルフィン酸塩イオン、酢酸塩イオン、トリフルオロ酢酸塩イオン、プロピオン酢酸塩イオン、安息香酸塩イオン、シュウ酸塩イオン、コハク酸塩イオン、マロン酸塩イオン、オレ

イン酸塩イオン、ステアリン酸塩イオン、クエン酸塩イオン、一水素二リン酸塩イオン、二水素一リン酸塩イオン、ペンタクロロスズ酸塩イオン、クロロスルホン酸塩イオン、フルオロスルホン酸塩イオン、トリフルオロメタンスルホン酸塩イオン、ヘキサフルオロヒ酸塩イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸塩イオン、モリブデン酸塩イオン、タングステン酸塩イオン、チタン酸塩イオン、ジルコン酸塩イオンなどの陰イオンが挙げられる。

【0053】他方、対イオンがカチオンであるアニオン型のニッケル錯体を用意する。この場合のカチオンとしては、特にN' (CH₃)₄、N' (C₂H₅)₄等のテトラアルキルアンモニウムが好ましい。

【0054】次いで、これらの色素と、ニッケル錯体の

等モルを、極性溶媒に溶解する。用いる極性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド等が好適である。

【0055】また、その濃度は、0.01mol/l程度とすればよい。

【0056】この後、これに水系溶媒、特に水を加え、複分解を生起させ沈殿をうる。加える水の量は10倍以上の大過剰とすればよい。なお、反応温度は室温~90℃程度が好ましい。次いで、両液相を分離し、瀝過乾燥を行い、必要に応じてこれを2~3回繰り返したのち、DMF-エタノール等で再結晶を行えば、本発明の結合体がえられる。

【0057】なお、以上的方法の他、ニッケル錯体アニオンの中間体である中性のものを、塩化メチレン等に溶解し、これに色素を等モル添加し濃縮し、再結晶を行うことによっても本発明の複塩を得ることができる。

【0058】または、特願昭57-166832号公報に従って空気を吹き込みながら、ニッケルを酸化しアニオン型として塩を形成してもよい。

【0059】本発明の光学記録媒体は、図1に示すように、基板1の上に前記一般式(I)もしくは(II)で表わされる色素カチオンと、前記一般式(III)で表わされる金属錯体のアニオンとからなる複塩を含有する記録層2を設けることにより形成することができる。

【0060】基板1としては、ポリカーボネート、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミドなどのプラスチック、ガラスあるいは金属類などを用いることができる。

【0061】記録層2の形成にあたって、前記一般式(I)もしくは(II)で示される色素カチオンと前記一般式(III)で表わされる金属錯体アニオンとからなる複塩を1種または2種以上組合せて用いることができ、さらに本発明の効果を損わない範囲で他の色素カチオン、例えば、前記一般式(I)もしくは(II)の化合物以外のアズレン系カチオン、ポリメチン系カチオン、ピリリウム系カチオン、トリフェニルメタン系カチオン、キサンテン系カチオン、アントラキノン系カチオン、シアニン系カチオン、フタロシアニン系カチオン、ジオキサジン系カチオン、テトラヒドロコリン系カチオン、トリフェノチアジン系カチオン、フェナンスレン系カチオン、アミニウム塩・ジイモニウム塩系カチオン、金属キレート錯体系カチオンなど、と前記一般式(II)の化合物以外の錯体アニオンとからなる複塩を用いてよい。

【0062】さらに、他の染料、例えばポリメチン系、アズレン系、ピリリウム系、スクアリウム系、クロコニウム系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、アントラキノン系、シアニン系、フタロシアニン系、ジオキサジン系、テトラヒドロコリン系、トリフェノチアジン系、フェナンスレン系、アミニウム塩・ジイモニウム塩

系、金属キレート錯体系染料など、あるいは金属および金属化合物など、例えばA1, Te, Bi, Sn, In, Se, SnO, TeO₂, As, Cdなど、あるいは紫外線吸収剤などと混合分散あるいは積層してもよい。

【0063】記録層2は塗布法あるいは蒸着法等の種々の方法により基板1上に形成される。塗布法を用いる場合には、アズレンウム塩化合物を有機溶媒中に溶解あるいは分散した溶液を基板1上に塗布することによって形成することができる。また必要に応じて成膜性および塗膜安定性を考慮してバインダーを記録層中に混合して成膜することもできる。

【0064】塗布の際に使用できる有機溶媒は、前述のポリメチン系色素カチオン或いはアズレン系色素カチオンと金属錯体アニオンとからなる複塩化合物を分散状態とするか、或いは溶解状態とするかによって異なるが、一般には、アルコール系、ケトン系、アミド系、エーテル系、エステル系、脂肪族ハロゲン化炭化水素系、芳香族系、脂肪族炭化水素系などの溶媒を用いることができる。また、バインダーとしては、例えば二トロセルロース、エチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミドなどが挙げられる。また、必要によりワックス、高級脂肪酸、アミド類(例えば、オレイルアミド)を添加剤として用いる。

【0065】以上のバインダーにジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクロレジルfosfate等の可塑剤、鉛油、植物油等の油剤、更にアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の分散剤及びその他の添加剤を適宜混合させ記録層の成膜性、塗膜安定性を高めることができる。

【0066】塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、グラビアコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。

【0067】記録層2中のポリメチン系色素カチオンあるいはアズレン系色素カチオンと金属錯体とからなる複塩化合物の含有量は通常40~100重量%、好ましくは50~100重量%が望ましい。40重量%未満では記録層の十分な光吸収性と再生レーザー光に対して十分な光反射率を得ることができない。

【0068】又、記録層2の膜厚は100Å~20μm、好ましくは200Å~1μmが適当である。尚、記録レーザー光に対して十分な光反射性を有する薄膜を安定に形成でき得るならば可能な限り薄いほうがよい。

【0069】さらに、本発明の光学記録媒体は、図2に示すように記録層2上に記録及び再生レーザー光に対し

て透明な保護層 3 を設けることができる。該保護層 3 は、基板 1 側から光を照射する場合は不透明でも差支えない。

【0070】また、図 3 に示すように、基板 1 と記録層 2 の間に下引層 4 を設けても良い。

【0071】また、図 4 に示す様に、保護層 3 及び下引層 4 を共に用いることも可能である。

【0072】下引き層は (a) 接着性の向上、(b) 水またはガスなどのパリヤー、(c) 記録層の保存安定性の向上、(d) 反射率の向上、(e) 溶剤からの基板の保護および (f) ブレグループの形成などを目的として設けられる。(a) の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の材料もしくはシランカップリング剤などの種々の物質を用いることができ、(b)、(c) の目的に対しては上記高分子材料以外に無機化合物、例えば SiO_2 、 MgF_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 TiN 、 SiN など、金属または半金属、例えば Zn 、 Cu 、 S 、 Ni 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Cd 、 Ag 、 Al などを用いることができる。(d) の目的に対しては金属、例えば Al 、 Ag など、または金属光沢を有する有機薄膜、例えばシアニン染料、メチル染料などを用いることができる。そして (e)、(f) の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は $50\text{ \AA} \sim 100\text{ \mu m}$ 、好ましくは $20\text{ \AA} \sim 30\text{ \mu m}$ が適当である。

【0073】また、保護層は、キズ、ホコリ、汚れなどの保護および記録層の保存安定性の向上および反射率の向上を目的として設けられ、その材料としては下引き層と同じ材料を使用することができる。保護層の膜厚は 100 \AA 以上、好ましくは 1000 \AA 以上が適当である。

【0074】この際、下引き層および／または保護層中には本発明の一般式 (I) もしくは (II) の色素カチオンと一般式 (III) の金属錯体アニオンの複塩化合物が含有されていてもよい。また、下引き層または保護層には安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などが含有されていてもよい。

【0075】さらに、本発明による光学記録媒体の別の構成としては、図 1 から図 4 に示した同一構成の 2 枚の記録媒体（場合によりその 1 枚を基板のみとして）を用い記録層 2 を内側に配置して密封したいわゆるエーサンドイッチ構造にしてもよいし、保護層 3 を介して接着したいわゆる密着構造（貼り合せ構造）にしてもよい。

【0076】本発明の光学記録媒体は、ヘリウム-ネオジンレーザ（発振波長 633 nm ）などのガスレーザの照射によって記録することも可能であるが、好ましくは 750 nm 以上の波長を有するレーザ、特にガリウム-アルミニウム-ヒ素半導体レーザ（発振波長 830 nm ）

などの近赤外あるいは赤外領域に発振波長を有するレーザ光線の照射によって記録する方法が適している。また、読み出しのためには、前述のレーザ光線を用いることができる。この際、書き込みと読み出しを同一波長のレーザで行うことができ、また異なる波長のレーザで行うこともできる。

【0077】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

10 【0078】実施例 1

直径 130 mm φ、厚さ 1.2 mm のインジェクション成形によりブレグループを設けたポリカーボネート（以下「Pc」と略記する）基板上に前記色素カチオン、金属錯体アニオンの複塩化合物 N o. A- (1) の結合体 5 重量部をジアセトンアルコール 95 重量部に溶解させた液をスピナーコーティング法により塗布した後、乾燥して 1000 \AA の有機薄膜記録層を得た。

【0079】このようにして作成した光学記録媒体をターンテーブル上に取り付け、ターンテーブルをモーターで 1800 rpm に回転させ、発振波長 830 nm の半導体レーザーを用いて、基板側より記録層に記録パワー 8 mW 、記録周波数 3 MHz で情報を書き込み、読み出しパワー 0.8 mW で再生し、その再生波形をスペクトル解析（スキャニングフィルター、バンド幅 30 KHz ）して C/N 比を測定した。

【0080】次に、同じ記録媒体を、前記測定条件で記録した部分を、繰り返し 10^5 回読み出し後の C/N 比を測定した。さらに、前記条件で作製した同一の記録媒体を 65°C 、 85% RH の条件下に 2000 時間放置して環境保存安定性試験を行った後の反射率（ 830 nm 測定）および C/N 比を測定した。また、同一の記録媒体に 1000 W/m^2 ($300 \sim 900\text{ nm}$) のキセノンランプ光を 100 時間照射して、耐光安定性試験を行った後の反射率（ 830 nm 測定）および C/N 比を測定した。その結果を表-1 に示す。

20 【0081】実施例 2～9

実施例 1 に於いて用いた複塩化合物 N o. A- (1) に代えて表-1 に示す複塩化合物を用いて実施例 1 と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ実施例 2～9 の光学記録媒体を作製した。

【0082】上記実施例 2～9 の光学記録媒体を実施例 1 と同様の方法で測定し評価した。その結果を表 1 に示す。

30 【0083】比較例 1～4

前記色素カチオンと金属錯体アニオンとの複塩化合物の比較として下記ポリメチレン系色素化合物 N o. (C)、(D)、(E) を実施例 1 と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ比較例 1～3 光学記録媒体を作製した。

【0084】また、(I)～(F) から形成した複塩を実施例 1 と同様の方法で記録

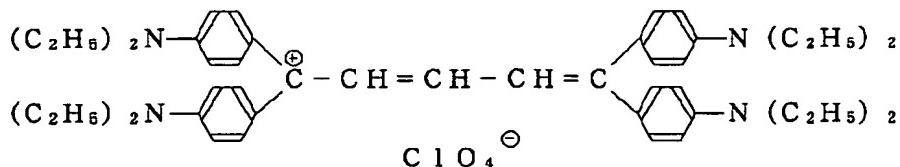
媒体を作製し、比較例4の光学媒体を作製した。

【0085】上記比較例1～4の光学記録媒体を実施例

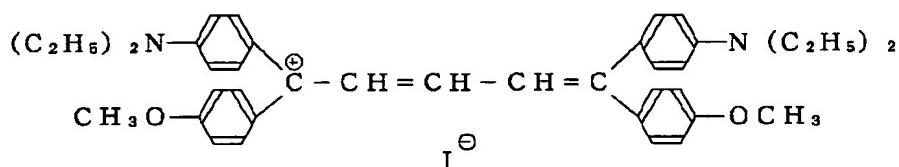
1と同様の方法で測定した。その結果を表1に示す。

化合物Na

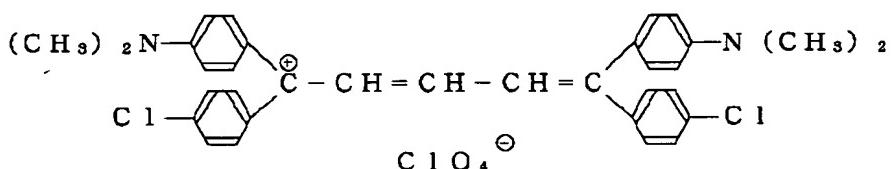
(C)



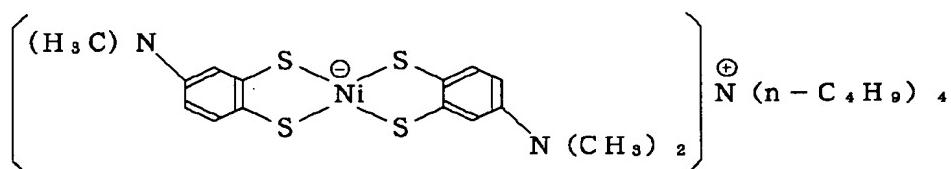
(D)



(E)



(F)



【0087】

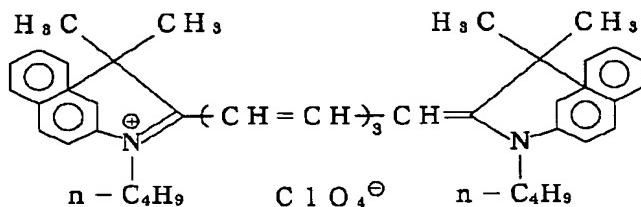
【表3】

【0086】

【外22】

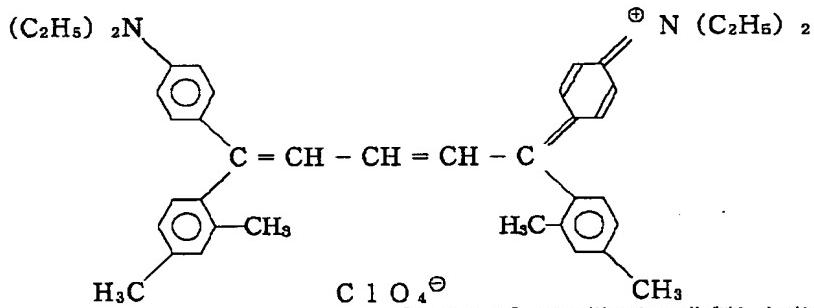
55

化合物No. (G)



56

化合物No. (H)



【0091】比較例 5

実施例 10 で用いた化合物No. A- (14) を除いた以外は実施例 10 と同様の方法で光学的記録媒体を作製し、同様に測定した。その結果を表 2 に併示する。

【0092】実施例 12

前記化合物No. A- (21) の化合物 2 重量部とニトロセルロース樹脂（オーハレスラッカー、ダイセル化学（株）製）1 重量部をジアセトンアルコール 9.7 重量部に混合させた液をスピナー塗布法により、インジェクション成形によりブレグループを設けた直径 13.0 mm φ、厚さ 1.2 mm の P c 基板上に塗布した。乾燥膜厚 900 Å の有機薄膜記録層を得た。

30

【0093】この様にして作製した光学記録媒体を実施例 1 と同様の方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

【0094】実施例 13～15

実施例 12 で用いた複塩化合物No. A- (21) に代えて表 2 に示す複塩化合物を各々用いて実施例 12 と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ実施例 13～15 の光学記録媒体を作製した。

【0095】上記実施例 13～15 の光学記録媒体を実施例 1 と同様の方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

【0096】

【表4】

表-2

| | | 初期 | | 繰返し 再生 10 ^o 回後 | 環境保存安定性 65°C, 85% RH 2000時間後 | | 耐光安定性 キセノンランプ 1KW/m ² 100時間後 | |
|-----|---------------|------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|--|----|
| | | 反射率 (%) | C/N (dB) | | C/N (dB) | 反射率 (%) | C/N (dB) | |
| 実施例 | | | | | | | | |
| 10 | A-(14) (G) | 22.7 | 52 | 49 | 20.5 | 48 | 20.4 | 48 |
| 11 | A-(14) (H) | 22.2 | 50 | 48 | 20.6 | 49 | 20.5 | 49 |
| 12 | A-(21) | 21.8 | 50 | 49 | 20.4 | 47 | 20.2 | 48 |
| 13 | A-(7) | 20.7 | 50 | 48 | 19.4 | 48 | 19.3 | 47 |
| 14 | A-(8) | 20.6 | 49 | 48 | 19.4 | 48 | 19.2 | 46 |
| 15 | A-(13) | 21.4 | 51 | 50 | 20.1 | 49 | 20.2 | 48 |
| 比較例 | | | | | | | | |
| 5 | (G) | 24.1 | 52 | 47 | 18.9 | 46 | 17.1 | 45 |

【0097】実施例16

ウォーレットサイズの厚さ0.4mm P c 基板上に、熱プレス法によりプレグループを設け、その上に前記ポリメチル系色素カチオンと金属錯体の複塩化合物N o. A-(9)の化合物3重量部をジアセトンアルコール97重量部に混合させた液をバーコート法により塗布した後、乾燥して1100Åの有機薄膜記録層を得た。さらに、その上にエチレン-酸ビドライフィルムを介してウォーレットサイズの厚さ0.3mmのP c 基板と、熱コール法により密着し、密着構造の光学記録媒体を作製した。

【0098】この様にして作製した光学記録媒体をX-Y方向に駆動するステージ上に取り付け、発振波長830nmの半導体レーザを用いて、厚さ0.4mmのP c 基板側より、有機薄膜記録層に記録パワー3.5mWで記録パルス80μsecでY軸方向に情報を書き込み、読み出しパワー0.2mWで再生し、そのコントラスト比(

【0099】

【外24】

$$\frac{A - B}{A}$$

: A = 未記録部の信号強度、B = 記録部の信号強度) を測定した。

【0100】さらに、前記条件で作製した同一記録媒体を実施例1と同様の条件の環境保存安定性試験を行い、その後の透過率およびコントラスト比を測定した。その結果を表3に示す。

【0101】実施例17~19

実施例16で用いた化合物N o. A-(9)を前記化合物N o. A-(20)、A-(2)、A-(24)に加えて、実施例16と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ実施例17~19の光学記録媒体を作製した。

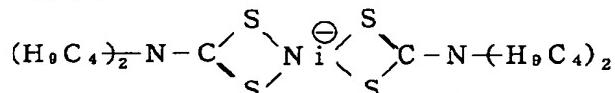
【0102】上記実施例17~19の光学記録媒体を実施例16と同様の方法で測定した。その結果を表-3に示す。

【0103】比較例6

実施例16に於いて金属錯体アニオンを下記の化合物(G)に代えた以外は実施例16と同様にして光記録媒体を作製し評価した。その結果を表-3に示す。

【0104】

【外25】



【0105】

【表5】

表-3

| | 初期 | | 耐光試験後 | |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| | 反射率 (%) | コントラスト比 | 反射率 (%) | コントラスト比 |
| 実施例 16 | 23.5 | 0.52 | 22.6 | 0.50 |
| 実施例 17 | 23.2 | 0.49 | 22.1 | 0.48 |
| 実施例 18 | 23.9 | 0.50 | 22.2 | 0.48 |
| 実施例 19 | 25.7 | 0.49 | 22.7 | 0.46 |
| 比較例 6 | 23.4 | 0.51 | 14.3 | 0.32 |

【0106】実施例 20～26

実施例 1 に於てポリメチン系色素カチオンと金属錯体アニオンの複塩化合物を下記表-4 に示すアズレン系色素カチオンと金属錯体アニオンの複塩化合物に代えた以外は実施例 1 と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ実施例 20～26 の光学記録媒体を作製し評価した。

【0107】その結果を表-1 に示す。

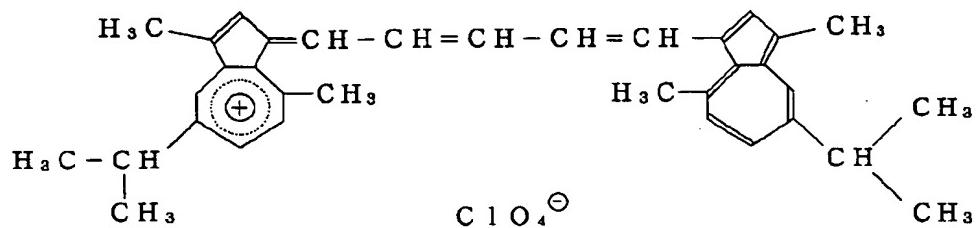
【0108】比較例 7～9

下記アズレニウム塩化合物 N o. (K)、(L)、(M) を用いて実施例 1 と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ比較例 7～9 の光学記録媒体を作製した。

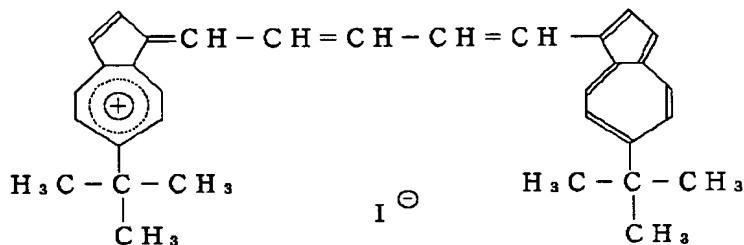
【0109】

【外 26】

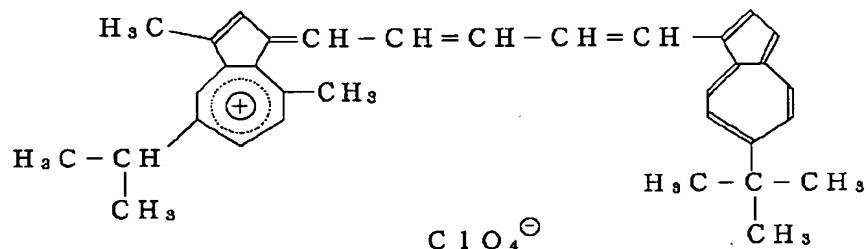
化合物No
(K)



(L)



(M)



【0110】比較例10

アズレン系色素として(I I) - 1と、前記化合物

(F) から形成した複塩を実施例1と同様の方法で記録

媒体を作製し、比較例10の光学媒体を作製した。

【0111】

【表6】

表- 4

| | | 初期 | | 繰返し 再生 10 ³ 回後 | 環境保存安定性 65℃, 85% RH 2000時間後 | | 耐光安定性 キセノンランプ 1KW/m ² 100時間後 | |
|-----|--------|------------|-------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------|--|-------------|
| | | 反射率 (%) | C/N (dB) | C/N (dB) | 反射率 (%) | C/N (dB) | 反射率 (%) | C/N (dB) |
| 実施例 | | | | | | | | |
| 20 | B-(1) | 25.3 | 55 | 52 | 20.1 | 49 | 22.2 | 52 |
| 21 | (2) | 24.8 | 54 | 52 | 19.3 | 48 | 20.9 | 50 |
| 22 | (3) | 25.3 | 52 | 50 | 19.8 | 47 | 21.6 | 49 |
| 23 | (6) | 25.6 | 53 | 51 | 20.7 | 48 | 22.1 | 50 |
| 24 | (12) | 23.7 | 54 | 52 | 18.6 | 50 | 20.6 | 51 |
| 25 | (16) | 25.5 | 51 | 49 | 20.1 | 47 | 22.0 | 48 |
| 26 | (17) | 245.1 | 54 | 52 | 19.0 | 49 | 20.9 | 50 |
| 比較例 | | | | | | | | |
| 7 | (X) | 26.7 | 56 | 45 | 19.6 | 44 | 13.2 | 34 |
| 8 | (L) | 26.3 | 54 | 44 | 19.1 | 42 | 12.8 | 33 |
| 9 | (M) | 26.6 | 55 | 43 | 19.2 | 43 | 13.1 | 35 |
| 10 | (F) | 25.2 | 52 | 47 | 20.1 | 45 | 19.9 | 44 |

【0112】実施例 27、28

下記化合物No. (N) および (O) と前記色素カチオンと金属錯体アニオンの複塩化合物No. B-(20)とをそれぞれ1:2の重量比でジアセトンアルコールに混合し、実施例1と同様の方法で塗布し、乾燥膜厚1000Åの有機薄膜記録層を設け、それぞれ実施例27、

30 28の光学記録媒体を作製した。

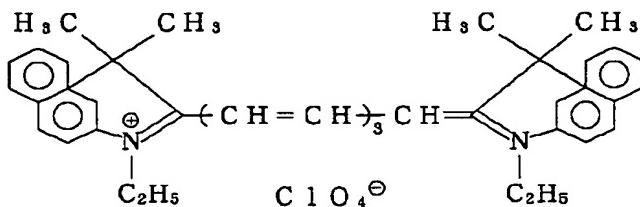
【0113】この様にして作成した実施例27、28の光学記録媒体を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表5に示す。

【0114】

【外27】

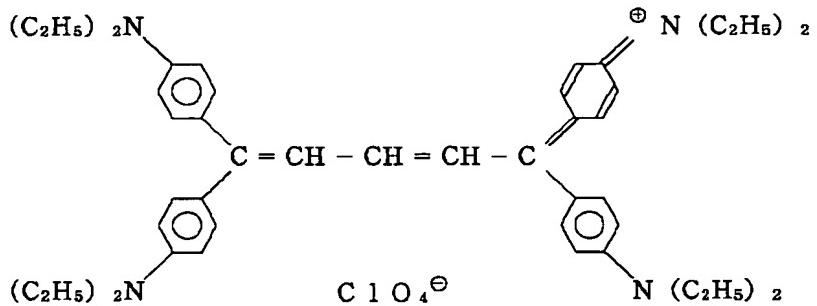
65

化合物No (N)



66

化合物No (O)



比較例 1 1

実施例 2 7 に於て用いた複塩化合物 B - (2 0) を除いた以外は実施例 2 7 と同様の方法で光学記録媒体を作製し、同様に評価した。その結果を表 5 に併示する。

【0 1 1 5】実施例 2 9

前記化合物 No. B - (1 1) の化合物 2 重量部とニトロセルロース樹脂（オーハレスラッカー、ダイセル化学（株）製）1 重量部をジアセトンアルコール 9 7 重量部に混合させた液をスピナー塗布法により、インジェクション成形によりプレグルーブを設けた直径 1 3 0 mm

φ、厚さ 1. 2 mm の P c 基板上に塗布して乾燥膜厚 1 1 0 0 Å の有機薄膜記録層を得た。

【0 1 1 6】この様にして作製した光学記録媒体を実施例 1 と同様の方法で評価した。その結果を表 5 に示す。

【0 1 1 7】実施例 3 0 ~ 3 2

実施例 2 9 で用いた複塩化合物 B - (1 1) に代えて表 30 - 5 に示す複塩化合物を用いた以外は実施例 2 9 と同様にして光学記録媒体を作製し評価した。

【0 1 1 8】

【表 7】

表-5

| | | 初期 | | 繰返し 再生 10 ⁵ 回後 | 環境保存安定性 65℃, 85% RH 2000時間後 | 耐光安定性 キセノンランプ 1KW/m ² 100時間後 | |
|-----|---------------|------------|-------------|------------------------------------|-----------------------------------|--|------------|
| | | 反射率 (%) | C/N (dB) | | | C/N (dB) | 反射率 (%) |
| 実施例 | | | | | | | |
| 27 | B-(20) (N) | 24.4 | 52 | 51 | 20.5 | 49 | 22.4 |
| 28 | B-(20) (O) | 23.8 | 51 | 51 | 20.7 | 48 | 22.4 |
| 29 | B-(11) | 23.8 | 52 | 52 | 20.9 | 50 | 21.8 |
| 30 | B-(4) | 22.8 | 51 | 51 | 20.0 | 49 | 20.9 |
| 31 | B-(8) | 24.5 | 52 | 53 | 21.6 | 50 | 22.1 |
| 32 | B-(14) | 24.0 | 52 | 52 | 21.1 | 49 | 22.0 |
| 比較例 | | | | | | | |
| 11 | (O) | 27.5 | 54 | 48 | 21.6 | 45 | 19.2 |
| | | | | | | | 42 |

【0119】実施例33

ウオーレットサイズの厚さ0.4mm P c 基板上に、熱プレス法によりプレグループを設け、その上に前記色素カチオンと金属錯体の複塩化合物N o. B-(9)の化合物3重量部をジアセトンアルコール97重量部に混合させた液をバーコート法により塗布した後、乾燥して1200Åの有機薄膜記録層を得た。さらに、その上にエチレン-酸ビドライフィルムを介してウオーレットサイズの厚さ0.3mmのP c 基板と、熱ロール法により密着し、密着構造の光学記録媒体を作製した。

【0120】この様にして作製した光学記録媒体をX-Y方向に駆動するステージ上に取り付け、発振波長830nmの半導体レーザを用いて、厚さ0.4mmのP c 基板側より、有機薄膜記録層に記録パワー4.0mWで記録パルス80μsecでY軸方向に情報を書き込み、読み出しパワー0.4mWで再生し、そのコントラスト比(

【0121】

【外28】

$$\frac{A - B}{A}$$

: A = 未記録部の信号強度、B = 記録部の信号強度) を測定した。

【0122】さらに、前記条件で作製した同一記録媒体を実施例1と同様の条件の環境保存安定性試験を行い、その後の透過率およびコントラスト比を測定した。その結果を表6に示す。

【0123】実施例34～36

実施例33で用いた化合物N o. B-(9)を前記化合物N o. B-(7)、B-(13)、B-(22)にかけて、実施例33と同様の方法で記録媒体を作製し、それぞれ実施例34～36の光学記録媒体を作製した。

【0124】上記実施例34～36の光学記録媒体を実施例33と同様の方法で測定した。その結果を表-6に示す。

【0125】比較例12

実施例33に於いて金属錯体アニオンを下記の化合物(P)に代えた以外は実施例33と同様にして光記録媒体を作製し評価した。その結果を表-6に示す。

40 【0126】

【表8】

表- 6

| | 初期 | | 耐光試験後 | |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| | 反射率 (%) | コントラスト比 | 反射率 (%) | コントラスト比 |
| 実施例 33 | 26.3 | 0.51 | 24.1 | 0.48 |
| 実施例 34 | 25.3 | 0.48 | 22.4 | 0.45 |
| 実施例 35 | 26.2 | 0.50 | 23.2 | 0.47 |
| 実施例 36 | 25.4 | 0.49 | 23.1 | 0.45 |
| 比較例 12 | 26.1 | 0.49 | 16.7 | 0.38 |

【0127】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の光学記録媒体により、ポリメチレン系アズレン系化合物の持つ優れた諸特性を落とすことなく耐光性および高温高湿環境条件下における安定性を著しく向上させることが可能となった。また、読み出し光に対してのくり返し再生も向上させた。さらに汎用溶剤に対する溶解性に優れ、ポリカーボネートなど有機溶剤に浸されやすい基板に直接塗布可能な生産性に優れた光学記録媒体を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光学記録媒体の実施態様を示す模式的

断面図。

【図 2】本発明の光学記録媒体の他の実施態様を示す模式的断面図。

【図 3】本発明の光学記録媒体の他の実施態様を示す模式的断面図。

【図 4】本発明の光学記録媒体の更に他の実施態様を示す模式的断面図。

【符号の説明】

1 基板

2 記録層

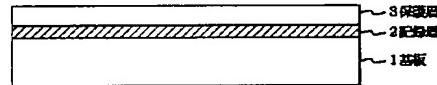
3 保護層

4 下引層

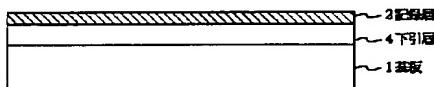
【図 1】



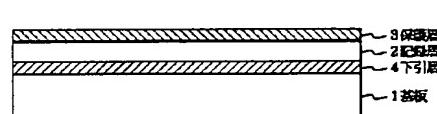
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 三東 剛

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 菅田 裕之

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ
ン株式会社内